

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 808 460

②① N° d'enregistrement national : 00 05678

⑤① Int Cl⁷ : B 01 D 53/00, B 01 D 53/78, 5/00 // B 01 D 173:20,
179:00, 171:10, 171:40, 185:10

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.05.00.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.11.01 Bulletin 01/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE ET DISPOSITIF DE SEPARATION D'AU MOINS UN GAZ ACIDE CONTENU DANS UN MELANGE
GAZEUX.

⑤⑦ On décrit un procédé et un dispositif de séparation
d'une fraction de gaz acides comprenant du dioxyde de car-
bone et/ou de l'hydrogène sulfuré contenue dans un mélan-
ge comprenant au moins un gaz plus léger. Il comporte les
étapes suivantes:

(a) le mélange (1) gazeux est prérefroidi au moins une
fois au cours d'une opération E2 d'échange de chaleur.

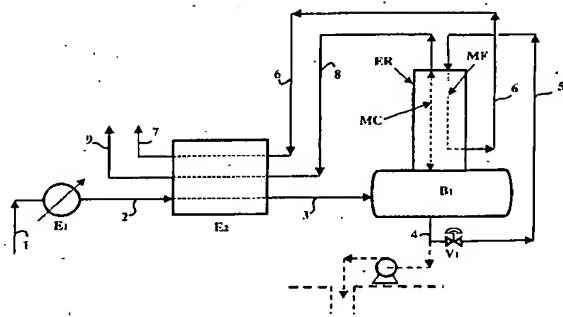
(b) le mélange gazeux issu de l'étape (a) est réfrigéré et
rectifié simultanément dans une zone (ER) d'échange de
chaleur sensiblement verticale, en générant un reflux liquide
descendant.

(c) une fraction (8) gazeuse appauvrie en gaz acides et
enrichie en gaz léger est recueillie en tête de la zone
d'échange verticale.

(d) une fraction (4) liquide enrichie en gaz acides est re-
cueillie en fond de la zone d'échange.

La fraction (4) liquide recueillie peut être détendue et va-
porisée pour assurer la réfrigération requise.

Application au traitement de gaz naturel ou de raffinerie.



FR 2 808 460 - A1



L'invention concerne un procédé et un dispositif de séparation d'une fraction de gaz acides comprenant du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène sulfuré contenu dans un mélange gazeux comprenant au moins un constituant plus léger tel que le méthane.

5

La séparation de dioxyde de carbone contenu dans un mélange gazeux est une opération destinée soit à obtenir un gaz contenant une teneur réduite en dioxyde de carbone, par exemple dans le cas d'un gaz naturel, en vue d'obtenir une valeur suffisante du pouvoir calorifique, soit à obtenir un gaz concentré en dioxyde de carbone. Un tel gaz peut être utilisé par exemple pour réaliser une opération de récupération assistée du pétrole. En outre, la volonté de limiter les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère conduit à un intérêt croissant pour des opérations de réinjection de dioxyde de carbone dans le sous-sol. Dans ce cas, il est généralement préférable d'injecter dans le sous-sol un gaz concentré en dioxyde de carbone, soit pour éviter de perdre des fractions valorisables, soit pour réduire le coût de l'opération de compression et d'injection.

10
15

Il existe différents procédés de traitement d'un gaz tel qu'un gaz naturel ou un gaz de raffinerie pour séparer le dioxyde de carbone. Ces procédés sont généralement basés sur une opération de lavage par un solvant chimique ou physique. Ces procédés sont toutefois limités au traitement d'un gaz contenant des teneurs relativement réduites en dioxyde de carbone, par exemple ne dépassant pas 20 % en fraction molaire.

20

Dans le cas d'un mélange gazeux contenant des teneurs élevées en dioxyde de carbone, il existe peu de solutions appropriées.

25

Le procédé Ryan-Holmes, qui est le plus employé dans ce cas et qui est basé sur une série d'étapes de fractionnement par distillation, est un procédé coûteux. Ce procédé opérant à froid met en œuvre typiquement quatre colonnes de distillation, opérant en présence d'un additif, constitué par une fraction d'hydrocarbures qui est recyclée afin d'éviter tout risque de cristallisation du dioxyde de carbone.

30

De la même façon, il peut être nécessaire de séparer d'un mélange gazeux tel qu'un gaz naturel un autre gaz acide tel que le sulfure d'hydrogène (H_2S). Il existe des procédés permettant de séparer un tel contaminant qui est toxique et corrosif, par exemple en lavant le mélange gazeux avec une amine. Ces procédés deviennent
5 toutefois très coûteux, dès que le mélange gazeux comporte plus de 10 à 15 % d' H_2S .

Le procédé, selon l'invention, vise à séparer un gaz acide tel que le CO_2 et/ou l' H_2S de manière plus économique, en réduisant le nombre d'équipements nécessaires
10 ainsi que la consommation d'énergie.

Il a été découvert, et c'est là un premier objet de la présente invention, qu'il est possible de réaliser une telle opération de manière simple et économique en opérant simultanément la réfrigération et la rectification du mélange gazeux dans un
15 échangeur indirect de chaleur.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de séparation d'une fraction de gaz acides comprenant du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène sulfuré contenue dans un mélange comprenant au moins un gaz plus léger, caractérisé en ce qu'il
20 comporte les étapes suivantes :

- (a) le mélange (1) gazeux est prérefroidi au moins une fois au cours d'une opération (E2) d'échange de chaleur,
- (b) le mélange gazeux issu de l'étape (a) est réfrigéré et rectifié simultanément dans une zone (ER) d'échange de chaleur sensiblement verticale, en générant un
25 reflux liquide descendant,
- (c) une fraction (8) gazeuse appauvrie en gaz acides et enrichie en gaz léger est recueillie en tête de la zone d'échange verticale, et
- (d) une fraction (4) liquide enrichie en gaz acides est recueillie en fond de la zone d'échange.

Un tel échangeur de réfrigération et de rectification est par exemple un échangeur à plaques. Le mélange gazeux à séparer circule verticalement dans le sens ascendant
30

dans l'échangeur tout en étant refroidi. La vitesse de circulation du mélange gazeux est maintenue à une valeur suffisamment faible pour que la fraction liquide générée par refroidissement puisse redescendre à contre-courant du mélange gazeux. Cette fraction liquide en descendant se réchauffe et s'enrichit en dioxyde de carbone tandis
5 que le mélange gazeux sort en tête avec une teneur en dioxyde de carbone substantiellement réduite.

En extrayant de la chaleur par échange indirect, on provoque plus de reflux et on obtient ainsi un meilleur fractionnement gaz acide (CO_2 par exemple)/gaz plus léger
10 (hydrocarbure par exemple).

La fraction gazeuse appauvrie en gaz acides, recueillie au cours de l'étape (c) peut comprendre du méthane et/ou de l'azote et/ou de l'hydrogène.

15 Selon une première variante de l'invention, il a été également découvert que la réfrigération nécessaire au mélange gazeux peut être assurée au moins en partie en détendant au moins une fois et en vaporisant dans l'échangeur au moins en partie la fraction liquide riche en gaz acide recueillie à la base de l'échangeur dans lequel est opéré le fractionnement du mélange.

20 Selon une caractéristique de cette invention, la fraction liquide détendue est séparée dans une enceinte de séparation B2 et on récupère une fraction de tête gazeuse enrichie en gaz acides qui est recyclée à l'étape (a). Il est préférable de réaliser au moins en partie une première détente de la fraction liquide et de séparer un premier
25 effluent de détente dans une première enceinte de séparation de façon à récupérer en tête une première fraction gazeuse enrichie en constituants plus légers que les gaz acides recyclée à l'étape (a) et une première fraction liquide enrichie au gaz acides. Cette première fraction liquide peut être détendue au moins en partie et le second effluent de détente peut être séparé en une deuxième fraction gazeuse de
30 tête enrichie en constituants plus légers que les gaz acides, recyclée à l'étape (a) de prérefroidissement et en une deuxième fraction liquide enrichie en gaz acides qui est utilisée comme fluide de réfrigération dans l'échangeur de chaleur. Ces première et

deuxième fractions gazeuses, enrichies en constituants plus légers que les gaz acides et à deux niveaux différents de pression, peuvent être recomprimées. Le fait d'opérer en au moins deux étapes permet de réduire l'énergie mécanique de compression nécessaire pour recycler à l'étape (a) les fractions gazeuses séparées.

5

Selon un autre mode de réalisation, la fraction liquide enrichie en gaz acides qui est recueillie à l'issue de l'étape (d) peut être détendue successivement à au moins deux niveaux de pression, la fraction liquide (4a) obtenue à l'issue d'une première étape de détente étant mise en contact dans une zone (C1) de contact à contre-courant
10 avec un reflux (16) vapeur provenant de la vaporisation d'une partie de la fraction liquide (5a) recueillie en fond de la dite zone de contact (C1).

Selon une deuxième variante de l'invention, la réfrigération requise au cours de l'étape (b) peut être assurée au moins en partie par détente (TD) de la fraction (8)
15 gazeuse appauvrie en gaz acide et enrichie en gaz léger recueillie au cours de l'étape (c).

Selon une troisième variante de l'invention, la réfrigération requise au cours de l'étape (b) peut être assurée au moins en partie par des moyens de réfrigération
20 externes, par exemple un cycle de réfrigération externe fonctionnant au propane.

Selon une autre caractéristique du procédé, il est également possible d'opérer le contact à contre-courant qui est réalisé dans l'échangeur ER entre la fraction gazeuse riche en gaz acide et le reflux liquide, en présence de solvant.

25 Ceci présente différents avantages. Tout d'abord, il est possible ainsi d'inhiber la formation de cristaux solides de dioxyde de carbone et ainsi de pouvoir descendre à une température plus basse, par exemple -50°C en tête de l'échangeur ER. En opérant à une température plus basse, on réduit la quantité de gaz acide(s) entraîné(s) avec le gaz plus léger, par exemple méthane et/ou azote avec lequel ce
30 ou ces gaz acide(s) sont mélangés.

L'addition d'un solvant peut permettre également d'améliorer la qualité de la séparation, surtout si ce solvant présente un caractère sélectif vis-à-vis du ou des

gaz acide(s) à séparer.

Ce solvant est de préférence un solvant polaire de viscosité suffisamment réduite pour pouvoir être utilisé à relativement basse température, tel que par exemple le méthanol, le dimethyltétrahydrate glycol ou le carbonate de propylène, pur ou
5 mélangé. Tout solvant physique pouvant être utilisé pour réaliser une opération de désacidification peut être envisagé.

Il est également possible d'utiliser un hydrocarbure léger, si un tel hydrocarbure est produit sur le site, pour éviter tout approvisionnement en solvant.

- 10 La présence de solvant permet également d'améliorer la séparation entre le CO_2 et/ou l' H_2S et les hydrocarbures en évitant la formation d'azéotrope, notamment entre le CO_2 et l'éthane, ainsi qu'entre l' H_2S et l'éthane ou le propane. La quantité de solvant peut varier dans des proportions importantes selon l'application et le degré de séparation recherché et le rapport molaire de la quantité de solvant sur la quantité
15 de gaz acides extraits peut se situer par exemple entre 0,5 et 10.

Dans ces conditions, un courant liquide éventuellement refroidi comprenant le solvant peut être envoyé en tête de la zone d'échange dans laquelle est réalisée l'étape (b), en recueillant en fond de la dite zone (ER) d'échange la fraction (4)
20 liquide enrichie en gaz acides et au moins une partie du solvant envoyé en tête.

La fraction liquide enrichie en gaz acides, recueillie en fond de la zone d'échange ER peut être au moins partiellement détendue, séparée et réchauffée dans la zone d'échange (E2) dans laquelle est opérée l'étape (a) en générant une fraction
25 gazeuse (23) enrichie en gaz acides et une fraction liquide (20) qui est recyclée à l'étape (b).

Les conditions opératoires du procédé sont généralement les suivantes :

- étape (a) de prérefroidissement, jusqu'à une température voisine de la
30 température de rosée du gaz, comprise par exemple entre $+10^\circ\text{C}$ et -20°C .
- étape (b) de mise en contact indirect dans l'échangeur de chaleur.

Pression : 10 à 70 bars et de préférence 30 à 60 bars (1 bar = 10^5Pa)

Température : -10 à -50°C sans solvant
-10 à -80°C avec solvant

Généralement, les températures utilisées pour séparer un gaz acide riche en CO₂ sont plus basses que celles pour séparer un gaz acide riche en H₂S. Le gaz ainsi traité peut être ainsi un gaz naturel ou un gaz industriel tel qu'un gaz de synthèse ou un gaz de raffinerie, pouvant contenir au moins un gaz acide.

Le procédé s'applique à différentes compositions du mélange de gaz acides à séparer.

Les gaz acides à séparer peuvent comprendre du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène sulfuré isolément ou en mélange. Ils peuvent également comprendre d'autres contaminants acides, tels que mercaptans, COS, CS₂.

Les gaz les plus légers dont ils sont séparés peuvent comprendre du méthane et/ou de l'azote isolément ou en mélange. Ils peuvent aussi comprendre d'autres gaz légers tels que l'hydrogène ainsi que des hydrocarbures tels que éthane, propane ou même des hydrocarbures plus lourds, dont certains peuvent être récupérés avec les gaz acides à l'issue de la séparation opérée par le procédé.

Le procédé peut s'appliquer préférentiellement pour une teneur en CO₂ au moins égale à 20 % en fraction molaire ou pour une teneur en H₂S au moins égale à 10 % en fraction molaire.

Chacune des fractions séparées par le procédé peut subir des traitements complémentaires selon les différentes méthodes de l'homme de l'art.

La fraction de gaz acides obtenue peut être fractionnée, par exemple par distillation pour séparer chacun des gaz acides qu'elle contient ainsi que les hydrocarbures qui peuvent se retrouver avec cette fraction.

La fraction gazeuse au moins partiellement désacidifiée peut subir un traitement complémentaire, par exemple par lavage par solvant.

Le contact à contre-courant entre la fraction gazeuse ascendante et la fraction liquide descendante qui est réalisé dans l'échangeur noté ER sur les schémas des figures 1 à 4 peut être opéré à des pressions comprises par exemple entre 10 et 70 bars.

La température en tête de cet échangeur peut descendre jusqu'à environ -50°C en l'absence de solvant et jusqu'à environ -80°C en présence de solvant.

La réfrigération nécessaire peut être assurée par vaporisation d'une fraction liquide comprenant des gaz acides séparés par le procédé. Elle peut être également assurée par détente de la fraction gazeuse appauvrie en gaz acides ou par d'autres moyens connus de l'homme de l'art comme par exemple un cycle de réfrigération externe fonctionnant au propane.

Au moins une partie de la fraction acide peut être pompée pour être réinjectée sous pression via au moins un puits d'injection dans le sous-sol (un réservoir par exemple) en vue de réaliser une récupération assistée du pétrole.

En présence de solvant, il est également possible de fractionner un mélange gazeux contenant de l'eau. Dans ce cas, le solvant doit être au moins partiellement miscible avec l'eau pour prévenir la formation de cristaux de glace ou d'hydrates. Ce solvant peut être par exemple le méthanol. Dans ce cas l'eau est récupérée avec le solvant et peut être séparée du méthanol, par exemple en contactant cette phase solvant avec au moins une fraction du gaz de charge.

L'invention concerne aussi un dispositif de séparation d'une fraction de gaz acides contenue dans un mélange comprenant au moins un gaz plus léger, caractérisé en ce qu'il comprend :

- au moins un moyen indirect de refroidissement (E2) du mélange ayant une première entrée reliée à une alimentation (1) en mélange et une sortie ;

- un échangeur indirect de chaleur ER, sensiblement vertical comportant à sa base, un ballon de séparation B1 connecté à la sortie du moyen de refroidissement E2, le dit échangeur comportant des moyens (MF) de circulation d'un fluide de réfrigération et des moyens (MC) de circulation d'un fluide chaud relié au ballon de séparation B1 ;
- des moyens (8) de récupération en tête de l'échangeur de chaleur ER, d'un fluide gazeux qui a été refroidi, enrichi en gaz léger et appauvri en gaz acides, connectés à une seconde entrée du moyen indirect de refroidissement E2 ;
- des moyens (4) de récupération d'un fluide liquide enrichi en gaz acides et appauvri en gaz légers connectés, au fond du ballon de séparation B1.

Les moyens (4) de récupération du fluide enrichi en gaz acide peuvent comporter au moins un moyen de détente V1 du fluide raccordé aux moyens de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur thermique ER, les dits moyens de circulation du fluide de réfrigération vaporisé étant reliés à une troisième entrée du moyen indirect de refroidissement E2 pour délivrer un gaz enrichi en gaz acide.

Selon une première variante du dispositif, le moyen de détente peut être couplé à un premier ballon de séparation B2 qui comporte une sortie supérieure d'un gaz contenant des gaz acides raccordé à une quatrième entrée du moyen indirect de refroidissement, et une sortie inférieure d'un liquide enrichi en gaz acides, la dite sortie inférieure comportant un second moyen de détente V3 couplé à un second ballon de séparation B3 qui comporte une sortie supérieure d'un gaz contenant des gaz acides raccordée à une cinquième entrée du moyen indirect de refroidissement, le dit moyen indirect de refroidissement ayant une quatrième et une cinquième sortie de gaz contenant des gaz acides correspondant aux quatrième et cinquième entrées reliées à l'alimentation (1) en mélange de gaz via un compresseur (K1) ; le dit second ballon de séparation (B3) ayant une sortie inférieure connectée aux moyens de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur ER.

Selon une deuxième variante, les moyens de récupération de fluide enrichi en gaz acides comportent le moyen de détente V2 couplée à une colonne C1 comportant

des éléments de garnissage, la colonne ayant une sortie supérieure d'un gaz contenant du gaz acide raccordée à l'alimentation en mélange gazeux via le moyen indirect de refroidissement E2 et un compresseur K1, et une sortie 5a inférieure d'un liquide concentré en gaz acides, un second moyen de détente V3 étant connecté à la
5 sortie inférieure du liquide et aux moyens (MF) de circulation du fluide de réfrigération dans la partie supérieure de l'échangeur ER à une température T2; le dit échangeur comportant dans sa partie inférieure un autre moyen de circulation (15, 16) de fluide de réfrigération à une température $T1 > T2$, connecté à la sortie inférieure (5a) du liquide et à la partie inférieure de la dite colonne C1.

10

Selon une troisième variante, les moyens de récupération de fluide gazeux enrichi en gaz léger comportent une turbine de détente TD du fluide gazeux raccordée aux moyens (MF) de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur ER, les dits
15 moyens de réfrigération étant reliés à la deuxième entrée du moyen de refroidissement E2, les dits moyens (8) de circulation du fluide chaud enrichi en gaz léger, par exemple des hydrocarbures comportant une entrée d'un solvant (20) dans l'échangeur ER, les moyens de récupération du fluide liquide enrichi en gaz acides comportant un moyen de détente V2 couplé à une colonne (C1) de contact, la dite
20 colonne ayant une sortie supérieure de gaz enrichi en gaz acides traversant le moyen de refroidissement E2 du mélange, et une sortie inférieure (21) de liquide enrichie en gaz acide et en solvant reliée au moyen de refroidissement (E2) puis à un ballon de séparation B2, le dit ballon de séparation ayant une sortie supérieure de gaz acide connectée à la partie inférieure de la colonne de contact C1, et une sortie inférieure de liquide contenant le solvant reliée en tête de l'échangeur aux moyens
25 (MC) de circulation du fluide chaud via une pompe P1.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant plusieurs modes de réalisation, parmi lesquelles :

- La figure 1 montre un mode de réalisation du dispositif comprenant des moyens
30 de prérefroidissement de la charge par les effluents, des moyens d'échange indirect de chaleur pour séparer les gaz acides avec un fluide de réfrigération qui est le liquide enrichi en gaz acides après détente.

- La figure 2 représente un mode de réalisation du dispositif avec en série, une étape de détente du liquide obtenu, enrichi en gaz acides, combinée à une séparation d'un gaz et d'un liquide utilisé comme fluide de réfrigération.
- La figure 3 illustre une séparation du mélange gazeux à deux niveaux de pression du liquide enrichi en gaz acide utilisé comme fluide de réfrigération.
- La figure 4 montre un système de réfrigération du mélange comprenant un solvant pour détente du gaz appauvri en gaz acide et enrichi en hydrocarbures.

Le principe du procédé selon l'invention peut être illustré en suivant le schéma de disposition présenté sur le Figure 1. Le mélange gazeux contenant du méthane par exemple arrive par un conduit 1 sous une pression comprise avantageusement par exemple entre 30 et 50 bars. Il est tout d'abord refroidi à l'aide du milieu ambiant de refroidissement, air ou eau disponible dans l'échangeur E1 d'où il ressort par un conduit 2. Il est ensuite envoyé dans un échangeur E2 dans lequel il subit un refroidissement complémentaire. Il en ressort par un conduit 3 à une température de préférence voisine à son point de rosée. Il est alors envoyé dans un ballon de séparation B1 situé à la base d'un échangeur de fractionnement ER. Dans l'échangeur ER il circule en mouvement vertical ascendant tout en étant simultanément réfrigéré. Les fractions liquides qui sont successivement formées par réfrigération descendent à contre-courant du mélange gazeux. Le mélange gazeux est ainsi progressivement appauvri en gaz acide, tandis qu'un mélange liquide s'enrichit en gaz acide en descendant à contre-courant. On recueille ainsi dans le ballon de séparation B1 une fraction liquide enrichie en gaz acide. Cette fraction liquide est évacuée par un conduit 4, détendue à travers une vanne de détente V1 et envoyée par un conduit 5 dans l'échangeur ER, dans lequel elle est vaporisée pour assurer la réfrigération du mélange gazeux à fractionner. Elle ressort de l'échangeur ER par un conduit 6. Elle est alors envoyée dans l'échangeur E2 d'où elle ressort par un conduit 7.

Le mélange gazeux contenant du méthane appauvri en gaz acide ressort en tête de l'échangeur ER par un conduit 8. Il est alors envoyé dans l'échangeur E2 d'où il

ressort par un conduit 9. Il peut être alors recomprimé et/ou subir un traitement complémentaire avant d'être exporté.

De même, le mélange gazeux enrichi en gaz acide sortant de l'échangeur E2 par le conduit 7 peut subir un traitement complémentaire et être recomprimé avant d'être par exemple injecté dans le sous-sol en vue d'effectuer une opération de récupération assistée.

Les figures 2, 3 et 4 illustrent un certain nombre de perfectionnements qui peuvent être envisagés afin de réaliser un fractionnement plus poussé et/ou l'effectuer de manière plus performante.

Afin d'obtenir une fraction liquide de gaz acide plus pure, il est possible notamment de bénéficier des étapes de détente, afin de séparer des fractions gazeuses entraînant au moins en partie le ou les constituants résiduels plus légers que le gaz acide, tels que par exemple méthane ou azote. Une telle disposition est schématisée sur le Figure 2.

La fraction liquide enrichie en gaz acide sortant du ballon de séparation B1 par le conduit 4 est détendue jusqu'à un premier niveau de pression à travers une vanne de détente V2. Une première fraction gazeuse enrichie en constituants plus légers que le gaz acide est séparée par décantation dans un ballon de séparation B2 et envoyée par un conduit 10 dans l'échangeur E2, d'où elle ressort par un conduit 11.

Une fraction liquide enrichie en gaz acide qui est recueillie dans le ballon de séparation B2 est détendue jusqu'à un deuxième niveau de pression à travers une vanne de détente V3. Une deuxième fraction gazeuse enrichie en constituants plus légers que le gaz acide est séparée par décantation dans un ballon de séparation B3 et envoyée par un conduit 12 dans l'échangeur E2, d'où elle ressort par un conduit

13.

Les deux fractions enrichies en constituant(s) léger(s) sont recomprimées dans un

compresseur K1 qui comprend au moins deux étages successifs et recyclées par un conduit 14 à l'entrée de la charge 1 dans l'échangeur de chaleur E1.

Si la fraction enrichie en dioxyde de carbone et/ou en hydrogène sulfuré doit être recomprimée après vaporisation, par exemple pour être injectée dans le sous-sol, il est possible de réduire la puissance de recompression en la vaporisant à au moins deux niveaux successifs de pression, pour obtenir des températures de réfrigération étagées.

Il est également possible de purifier ladite fraction enrichie en dioxyde de carbone en mettant en contact à contre-courant, par exemple dans une section de colonne à garnissage, la fraction liquide enrichie en gaz acide issue du ballon de séparation B1 avec une fraction vapeur issue de l'étape de réfrigération dans l'échangeur E1, agissant comme reflux vapeur. Une telle disposition est schématisée sur la Figure 3.

La fraction liquide enrichie en dioxyde de carbone et/ou en hydrogène sulfuré sortant du ballon de séparation B1 par la conduite 4 est détendue jusqu'à un premier niveau de pression à travers la vanne de détente V2. Elle est alors mise en contact à contre-courant avec une fraction vapeur arrivant par un conduit 16 dans la partie inférieure d'un élément de colonne C1. La fraction liquide qui est évacuée à la base de la colonne C1 est concentrée en gaz acide. Une première fraction est envoyée par les conduits 5a et 15 dans l'échangeur ER, dans lequel elle est vaporisée pour assurer la réfrigération du mélange à fractionner dans l'échangeur ER, à un premier niveau de température de réfrigération. La fraction vapeur sortant de l'échangeur ER par le conduit 16 est recyclée à l'élément de colonne C1. Une deuxième fraction est détendue à travers une vanne de détente V3 à un deuxième niveau de pression puis est envoyée par le conduit 5 dans l'échangeur ER, dans lequel elle est vaporisée pour assurer la réfrigération du mélange à fractionner dans l'échangeur ER, à un deuxième niveau de température de réfrigération inférieur au premier. La fraction vapeur sortant de l'échangeur ER par le conduit 6 est envoyée dans l'échangeur E2.

La fraction vapeur sortant en tête de l'élément de colonne C1, qui est enrichie en constituant(s) plus léger(s) que le gaz acide est envoyée par un conduit 10 dans l'échangeur E2. A la sortie de l'échangeur E2, elle est recomprimée à l'aide du compresseur K1 via la ligne 13 et recyclée via la ligne 14 à l'entrée de la charge dans l'échangeur E1.

Selon la Figure 4, en tête de l'échangeur ER on envoie par un conduit 20 un solvant comprenant par exemple du méthanol. Dans le ballon B1 situé à la base de l'échangeur ER, on récupère dans ces conditions une phase liquide comprenant le solvant et le gaz acide qui est séparé.

Cette fraction liquide est détendue à travers la vanne de détente V2 et envoyée à l'élément de colonne de contact C1. La fraction liquide recueillie à la base de la colonne C1 est alors envoyée par un conduit 21 à l'échangeur E2. A la sortie de l'échangeur E2 on évacue un mélange (22) liquide-vapeur qui est séparé dans un ballon de séparation B2. La fraction liquide, enrichie en solvant qui est ainsi séparée est envoyée au moyen de la pompe P1 et d'une ligne 20a dans l'échangeur E2, puis dans l'échangeur ER, dans lesquels elle est tout d'abord refroidie puis envoyée par le conduit 20 en tête de l'échangeur ER pour être mise en contact avec la fraction gazeuse qui remonte dans l'échangeur ER. La fraction gazeuse évacuée du ballon de séparation B2 par un conduit 23 est envoyée à la base de la colonne de contact C1. En tête de la colonne de contact C1, on évacue par un conduit 24, une fraction gazeuse enrichie en gaz acide(s). La fraction gazeuse enrichie en gaz plus léger que le ou les gaz acide(s) à séparer, comprenant par exemple du méthane et/ou de l'azote est évacuée par le conduit 8, puis détendue et refroidie dans une turbine de détente TD.

La fraction gazeuse sortant de la turbine de détente TD par un conduit 25 est envoyée dans l'échangeur ER, ce qui permet d'assurer la réfrigération nécessaire dans l'échangeur ER, puis est envoyée par un conduit 26 dans l'échangeur E2, d'où elle ressort par un conduit 27 et constitue la fraction gazeuse enrichie en gaz plus

léger que le ou les gaz acide(s) à séparer, comprenant par exemple du méthane et/ou de l'azote, produite par le procédé.

La fraction gazeuse évacuée de la colonne C1 par un conduit 24 est également envoyée dans l'échangeur E2, d'où elle ressort par un conduit 29 et constitue la fraction gazeuse enrichie en gaz acide produite par le procédé.

Exemple :

Cet exemple est illustré en relation avec le schéma de la figure 2. La charge entrant par le conduit 1 est formée par un débit de 15 000 kmole/h d'un mélange comprenant (en fractions molaires) 75 % de CO_2 , 24 % de méthane et 1 % d'éthane. Ce mélange se trouve à la sortie de l'échangeur E1 à une pression de 50 bars et à une température de 50°C . Il est prérefroidi dans l'échangeur E2, d'où il ressort par le conduit 3 à une température de 2°C . Le mélange gazeux circule dans l'échangeur ER à contre-courant du reflux liquide, qui est généré par réfrigération et ressort en tête de l'échangeur ER par le conduit 8 à la température de $-32,6^\circ\text{C}$. Par le conduit 8 on récupère ainsi un débit de 5500 kmole/h d'un mélange comprenant (en fractions molaires) 63,5 % de méthane, 1,5 % d'éthane et 35 % de CO_2 . La fraction liquide recueillie dans le ballon B1 est tout d'abord détendue jusqu'à la pression de 33 bars à travers la vanne de détente V2, la température obtenue dans le ballon de séparation B2 étant de -15°C , puis jusqu'à la pression de 15,5 bars à travers la vanne de détente V3, la température obtenue dans le ballon de séparation B3 étant de -35°C . La fraction liquide évacuée du ballon de séparation B3 par le conduit 5 est vaporisée dans l'échangeur ER de façon à assurer la réfrigération requise et la fraction vapeur ainsi obtenue est évacuée par le conduit 6. Par le conduit 6 on évacue un débit de 9500 kmole/h de CO_2 avec une pureté de 97,8 % en fraction molaire.

En abaissant la température en tête de l'échangeur ER, il est possible de réduire la teneur en CO_2 dans le gaz qui est évacué par le conduit 8. Ainsi par exemple en descendant à une température de -60°C en tête de l'échangeur ER en présence de

méthanol dans un rapport molaire solvant sur gaz acide de 1, il est possible de réduire la teneur en CO_2 à une fraction molaire inférieure à 10 %.

L'échangeur ER est de préférence un échangeur à plaques, qui peut être constitué
5 par exemple par un échangeur à plaques en aluminium brasé. Un tel échangeur permet de réaliser un échange thermique à contre-courant et d'autres fluides que ceux représentés dans les exemples de réalisation peuvent participer à l'échange sans modifier le principe du procédé selon l'invention. Dans cet échangeur, la largeur
10 des canaux aménagés pour réaliser une circulation à contre-courant entre le gaz qui monte en étant refroidi et le reflux liquide est choisie de façon à obtenir une vitesse de passage compatible avec une circulation à contre-courant du reflux liquide.

Revendications

1 – Procédé de séparation d'une fraction de gaz acides comprenant du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène sulfuré contenue dans un mélange comprenant
5 au moins un gaz plus léger, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

(a) le mélange (1) gazeux est prérefroidi au moins une fois au cours d'une opération E2 d'échange de chaleur.

(b) le mélange gazeux issu de l'étape (a) est réfrigéré et rectifié simultanément
10 dans une zone (ER) d'échange de chaleur sensiblement verticale, en générant un reflux liquide descendant.

(c) une fraction (8) gazeuse appauvrie en gaz acides et enrichie en gaz léger est recueillie en tête de la zone d'échange verticale.

(d) une fraction (4) liquide enrichie en gaz acides est recueillie en fond de la
15 zone d'échange.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction liquide recueillie à l'issue de l'étape (d) est au moins en partie détendue et vaporisée pour assurer au moins partiellement la réfrigération requise au cours de l'étape
20 (b).

3 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la fraction gazeuse appauvrie en gaz acides recueillis au cours de l'étape (c) comprend un gaz plus léger constitué essentiellement de méthane et/ou d'azote et/ou
25 d'hydrogène.

4 – Procédé selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisé en ce que la ou les fraction(s) (10, 12) gazeuse(s) générée(s) par détente de la fraction liquide enrichie en gaz acides qui est recueillie à l'issue de l'étape (d) est ou sont
30 séparée(s) de la fraction liquide riche en gaz acides et recyclée(s) à l'étape (a).

- 5 — Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fraction liquide enrichie en gaz acides qui est recueillie à l'issue de l'étape (d) est détendue successivement à au moins deux niveaux de pression, la fraction liquide (4a) obtenue à l'issue d'une première étape de détente étant mise en contact dans une zone (C1) de contact à contre-courant avec un reflux (16) vapeur provenant de la vaporisation d'une partie de la fraction liquide (5a) recueillie en fond de la dite zone de contact (C1).
- 10 6 — Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'un courant liquide comprenant un solvant éventuellement refroidi est envoyée en tête de la zone d'échange dans laquelle est réalisée l'étape (b), en recueillant en fond de la dite zone (ER) d'échange la fraction (4) liquide enrichie en gaz acides et au moins une partie du solvant envoyé en tête.
- 15 7 — Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la fraction liquide enrichie en gaz acides recueillie en fond de la zone d'échange est au moins partiellement détendue, séparée et réchauffée dans la zone d'échange (E2) dans laquelle est opérée l'étape (a) en générant une fraction gazeuse (23) enrichie en gaz acides et une fraction liquide (20) qui est recyclée à l'étape (b).
- 20 8 — Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée à une pression comprise entre 10 et 70 bars.
- 25 9 — Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la réfrigération requise au cours de l'étape (b) est assurée au moins en partie par détente (TD) de la fraction (8) gazeuse appauvrie en gaz acides et enrichie en gaz léger qui est recueillie au cours de l'étape (c).
- 30 10 — Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le mélange gazeux à séparer contient de l'eau, l'étape (b) étant réalisée en présence de méthanol et l'eau étant séparée du méthanol en mettant en contact la phase solvant contenant de l'eau avec au moins une fraction du gaz de charge.

11 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide enrichie en gaz acides est pompée pour être réinjectée via au moins un puits d'injection dans le sous-sol.

5 12 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la réfrigération requise au cours de l'étape (b) est assurée par une source externe de froid.

13 – Dispositif de séparation d'une fraction de gaz acides contenue dans un mélange de gaz comprenant au moins un gaz léger, caractérisé en ce qu'il comprend :

- au moins un moyen indirect de refroidissement (E2) du mélange ayant une première entrée reliée à une alimentation (1) en mélange et une sortie ;
- un échangeur indirect de chaleur ER, sensiblement vertical comportant à sa base, un ballon de séparation B1 connecté à la sortie du moyen de refroidissement E2, le dit échangeur comportant des moyens (MF) de circulation d'un fluide de réfrigération et des moyens (MC) de circulation d'un fluide chaud relié au ballon de séparation B1 ;
- des moyens (8) de récupération en tête de l'échangeur de chaleur ER, d'un fluide gazeux qui a été refroidi, enrichi en gaz léger et appauvri en gaz acides, connectés à une seconde entrée du moyen indirect de refroidissement E2 ;
- des moyens (4) de récupération d'un fluide liquide enrichi en gaz acides et appauvri en gaz léger connectés au fond du ballon de séparation B1.

25 14 – Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'échangeur indirect de chaleur est un échangeur à plaques.

15– Dispositif selon l'une des revendications 13 et 14, dans lequel les moyens (4) de récupération du fluide enrichi en gaz acide comportent au moins un moyen de détente V1 du fluide raccordé aux moyens de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur ER, les dits moyens de circulation du fluide de

réfrigération vaporisé étant reliés à une troisième entrée du moyen indirect de refroidissement E2 pour délivrer un gaz enrichi en gaz acide.

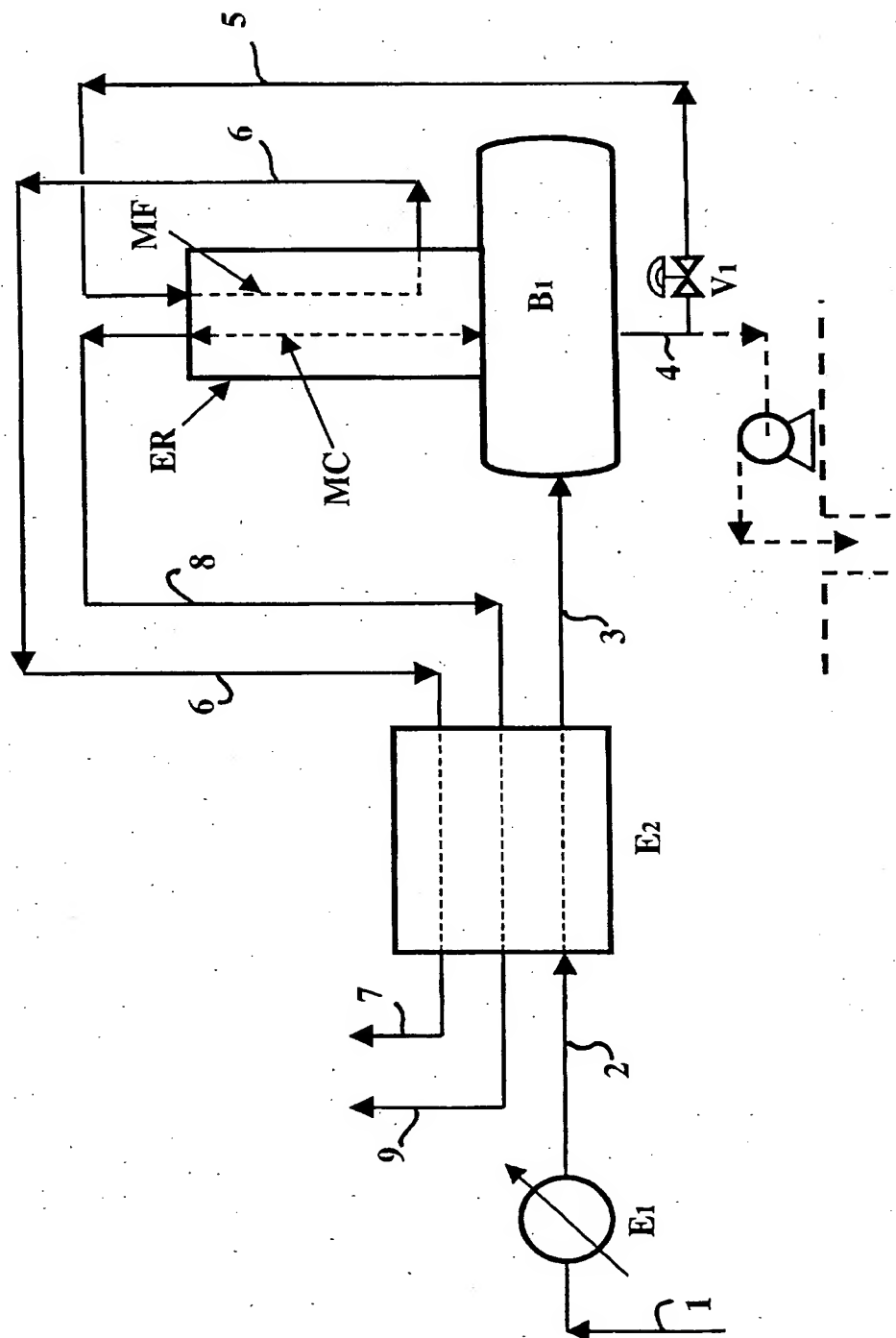
16 – Dispositif selon la revendication 15 dans lequel le moyen de détente est couplé
5 à un premier ballon de séparation B2 qui comporte une sortie supérieure d'un gaz contenant des gaz acides raccordé à une quatrième entrée du moyen indirect de refroidissement, et une sortie inférieure d'un liquide enrichi en gaz acides, la dite sortie inférieure comportant un second moyen de détente V3 couplé à un second ballon de séparation B3 qui comporte une sortie supérieure
10 d'un gaz contenant des gaz acides raccordée à une cinquième entrée du moyen indirect de refroidissement, le dit moyen indirect de refroidissement ayant une quatrième et une cinquième sortie de gaz contenant des gaz acides correspondant aux quatrième et cinquième entrées reliées à l'alimentation (1) en mélange de gaz via un compresseur (K1) ; le dit second ballon de séparation
15 (B3) ayant une sortie inférieure connectée aux moyens (MF) de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur ER.

17 – Dispositif selon la revendication 15 dans lequel les moyens de récupération du fluide enrichi en gaz acides comportent le moyen de détente V2 couplée à une
20 colonne C1 comportant des éléments de garnissage, la colonne ayant une sortie supérieure d'un gaz contenant du gaz acide raccordée à l'alimentation en mélange gazeux via le moyen indirect de refroidissement E2 et un compresseur K1, et une sortie 5a inférieure d'un liquide concentré en gaz acides, un second moyen de détente V3 étant connecté à la sortie inférieure du liquide et aux
25 moyens (MF) de circulation du fluide de réfrigération dans la partie supérieure de l'échangeur ER à une température T2, le dit échangeur comportant dans sa partie inférieure un autre moyen de circulation (15, 16) de fluide de réfrigération à une température T1 > T2 connecté à la sortie inférieure (5a) du liquide et à la partie inférieure de la dite colonne C1.

18 – Dispositif selon la revendication 13, dans lequel les moyens (8) de récupération du fluide gazeux enrichi en gaz léger comportent une turbine de détente TD du

fluide gazeux raccordée aux moyens (MF) de circulation du fluide de réfrigération dans l'échangeur, les dits moyens de réfrigération étant reliés à la deuxième entrée du moyen de refroidissement E2, les dits moyens (8) de circulation du fluide chaud enrichi en gaz léger comportant une entrée d'un solvant (20) dans l'échangeur ER, les moyens de récupération du fluide liquide enrichi en gaz acides comportant un moyen de détente V2 couplé à une colonne (C1) de contact, la dite colonne ayant une sortie supérieure de gaz enrichi en gaz acides traversant le moyen de refroidissement E2 du mélange, et une sortie inférieure (21) de liquide enrichie en gaz acide et en solvant reliée au moyen de refroidissement (E2) puis à un ballon de séparation B2, le dit ballon de séparation ayant une sortie supérieure de gaz acide connectée à la partie inférieure de la colonne de contact C1, et une sortie inférieure de liquide contenant le solvant reliée en tête de l'échangeur aux moyens (MC) de circulation du fluide chaud via une pompe P1.

FIG.1



2/4

FIG.2

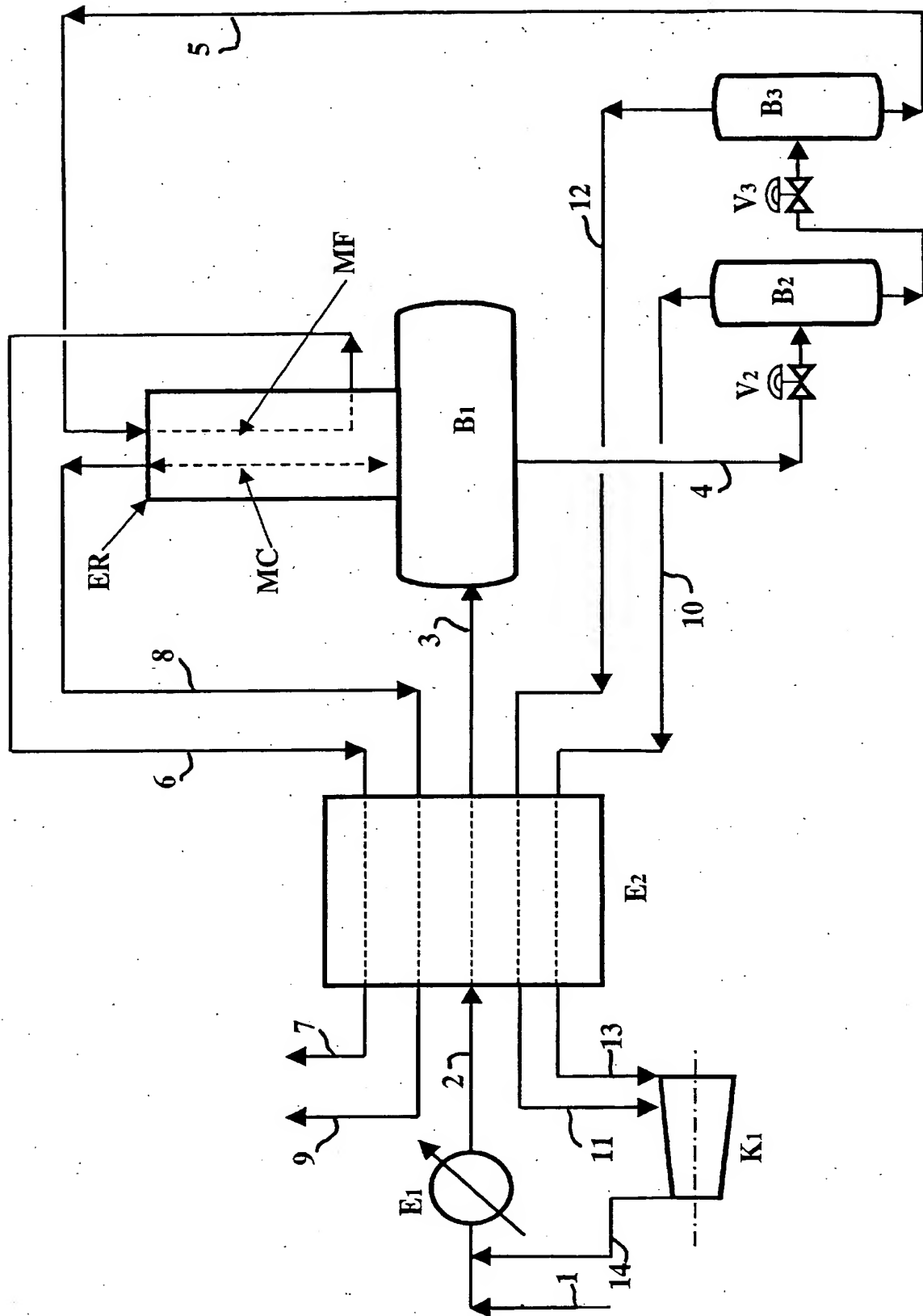


FIG.3

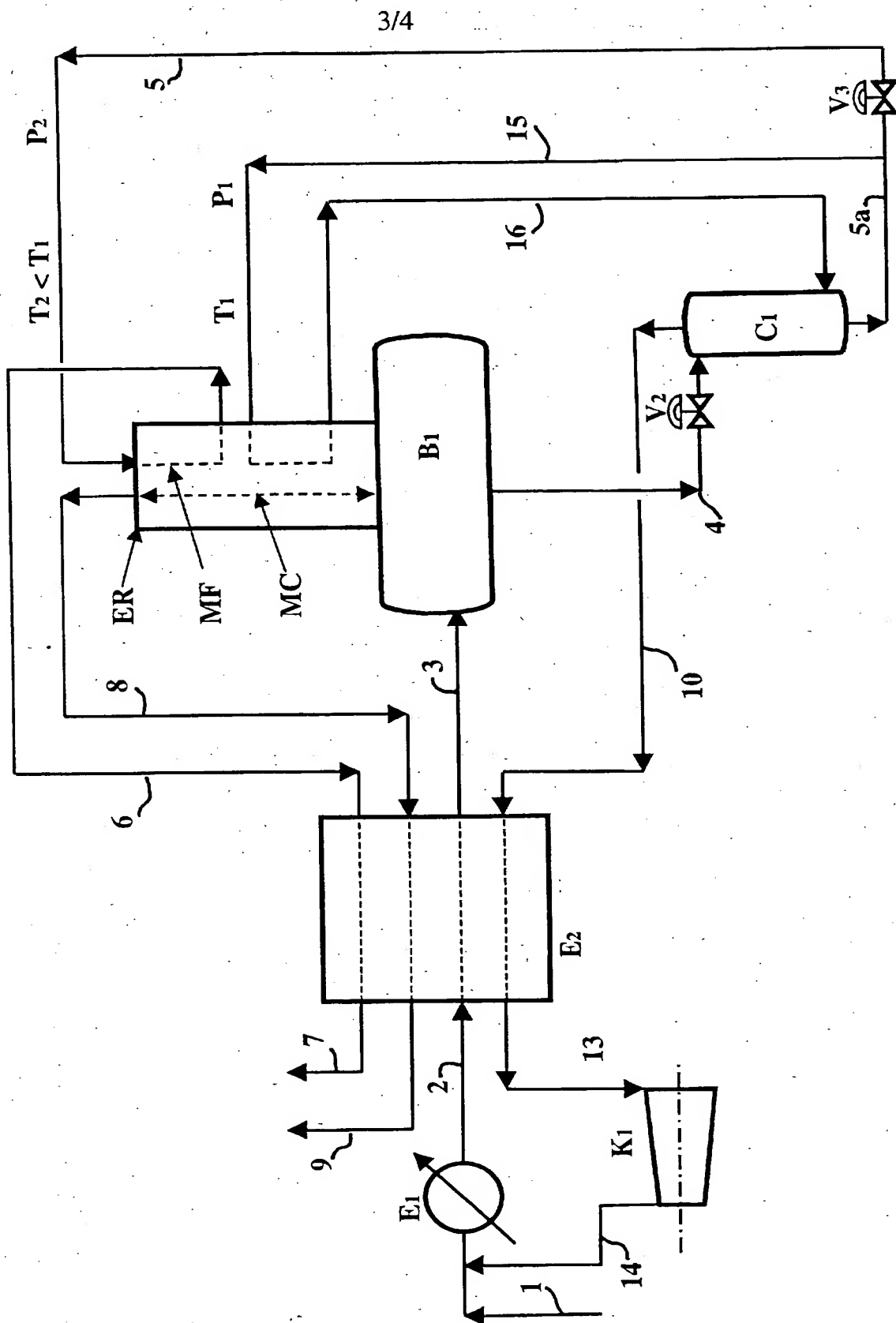
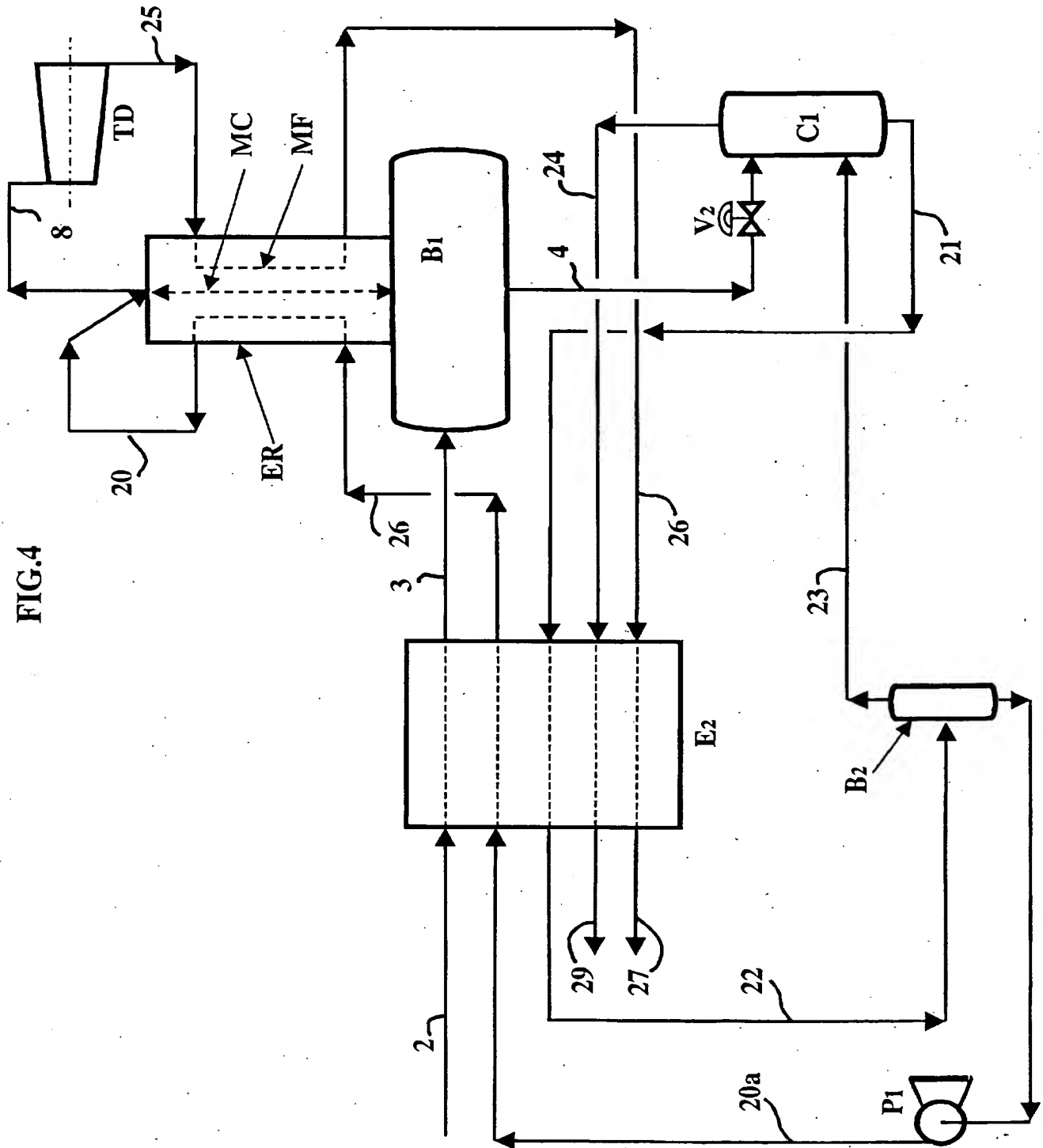


FIG.4



THIS PAGE BLANK (USPTO)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2808460

N° d'enregistrement
nationalFA 587493
FR 0005678

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 4 152 129 A (TRENTHAM HAROLD L ET AL) 1 mai 1979 (1979-05-01) * revendication 1 *	1-18	B01D53/00 B01D53/78 B01D5/00
A	US 5 983 663 A (STERNER ANTHONY J) 16 novembre 1999 (1999-11-16) * revendication 1 *	1-18	
A	US 5 927 103 A (HOWARD HENRY EDWARD) 27 juillet 1999 (1999-07-27) * abrégé *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01D F25J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 décembre 2000		Faria, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

THIS PAGE BLANK (USPTO)